

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269477
(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl. C10M163/00
C10M139/00
C10M159/22
// C10N 10:12
C10N 30:04
C10N 30:06
C10N 40:25
C10N 60:14

(21)Application number : 10-072927 (71)Applicant : COSMO SOGO KENKYUSHO KK
COSMO OIL CO LTD
(22)Date of filing : 20.03.1998 (72)Inventor : TAKAMURA SHIGEAKI
KUMAKURA AKIO
KUNUGI TOSHIO
SUZUKI TAKESHI

(54) ENGINE OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an engine oil compsn. which exhibits high lubricating effects, maintains high lubricating effects from the time when it is new until it becomes degraded, and also maintains such effects even when contaminated with diesel soot.

SOLUTION: This compsn. is prep'd. by compounding a base oil comprising a mineral oil or a synthetic oil with (A) 0.01–0.1 mass % (in terms of boron) boron compd. deriv. of an alkenylsuccinimide, (B) 0.02–0.5 mass % (in terms of No.) org. molybdenum compd., and (C) 0.2–10 mass % sulfurized mixture of hydroxybenzoic acid and an alkylphenol alkaline earth metal salt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

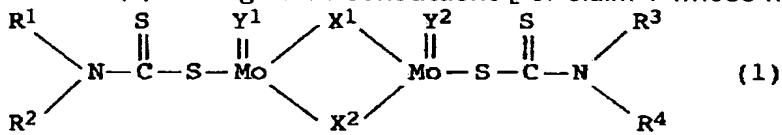
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

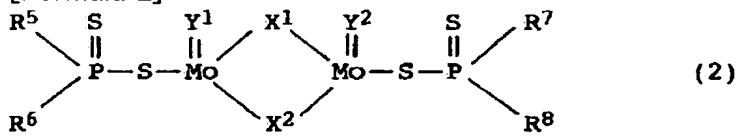
[Claim 1] A boron compound derivative of engine oil constituent: (A) alkenyl succinimid which comes to carry out addition content of many following components is made into the amount of boron, 0.01 – 0.1 mass % and (B) organic molybdenum compound are made engine oil base oil chosen from mineral oil or synthetic oil at the amount of Mo, and they are 0.02 – 0.5 mass %, the (C) hydroxybenzoic acid, and alkaline-earth-metal salt sulfuration mixture of alkylphenol 0.2 – 10 mass %

[Claim 2] an organic molybdenum compound (B component) is ***** from molybdenum dithiocarbamate expressed with the following general formula (1), molybdenum dithiophosphate expressed with a general formula (2), and a molybdic-acid amine salt expressed with a general formula (3) -- engine oil constituent [of claim 1 whose number is one even if few]: [Formula 1]



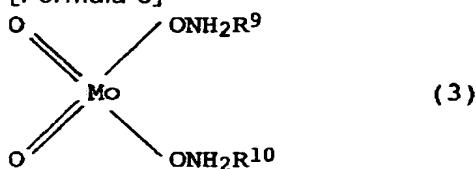
(R1–R4 are the hydrocarbon groups of carbon numbers 6–15 among a formula, and even if four R is the same respectively, it may differ.) X1, X2, Y1, and Y2 are an oxygen atom or a sulfur atom, and even if respectively the same, they may differ.

[Formula 2]



(R5–R8 are the hydrocarbon groups of carbon numbers 6–15 among a formula, and even if four R is the same respectively, it may differ.) X1, X2, Y1, and Y2 are as having described above.

[Formula 3]



(R9–R10 are the hydrocarbon groups of carbon numbers 6–15 among a formula, and even if four R is the same respectively, it may differ.)

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269477

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.⁶
C 10 M 163/00
139/00

159/22
// C 10 N 10:12

識別記号

F I
C 10 M 163/00
139/00

159/22

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-72927

(22)出願日 平成10年(1998)3月20日

(71)出願人 000130189
株式会社コスモ総合研究所
東京都港区芝浦四丁目9番25号
(71)出願人 000105567
コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号
(72)発明者 高村 重昭
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内
(72)発明者 熊倉 昭夫
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内
(74)代理人 弁理士 須賀 雄夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エンジン油組成物

(57)【要約】

【課題】 エンジン油組成物において、摩擦低減効果が高く、この効果を、新油時から劣化時まで維持し、またディーゼルスース混入時も維持できるものを提供すること。

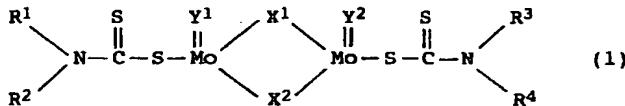
【解決手段】 鉱油または合成油からなる基油に、下記の諸成分を添加含有させてディーゼルエンジン油組成物とする：

(A) アルケニルこはく酸イミドのホウ素化合物誘導体を、ホウ素量にして0.01～0.1質量%、(B) 特定の有機モリブデン化合物を、Mo量にして0.02～0.5質量%、および(C) 特定のヒドロキシ安息香酸およびアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩硫化化合物を0.2～1.0質量%

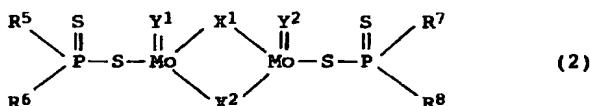
【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛油または合成油から選んだエンジン油基油に、下記の諸成分を添加含有させてなるエンジン油組成物：

(A) アルケニルコハク酸イミドのホウ素化合物誘導体を、ホウ素量にして0.01～0.1質量%、(B) 有機モリブデン化合物を、Mo量にして0.02～0.5質量%、および(C) ヒドロキシ安息香酸およびアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩硫化混合物を0.2*

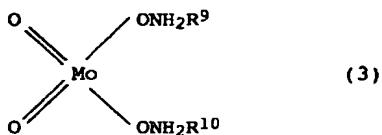


(式中、R¹～R⁴は炭素数6～15の炭化水素基であり、4個のRは、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。X¹、X²、Y¹およびY²は、酸素原子または※



(式中、R⁵～R⁸は炭素数6～15の炭化水素基であり、4個のRは、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。X¹、X²、Y¹およびY²は、上記したとおりである。)

【化3】



(式中、R⁹～R¹⁰は炭素数6～15の炭化水素基であり、4個のRは、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエンジン油の改良に関し、長期にわたって優れた摩耗防止性能を発揮するエンジン油組成物を提供する。

【0002】

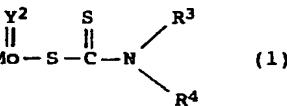
【従来の技術】最近、エンジン油は、エンジンの高出力化と排出ガス規制の強化に伴う燃焼性の改良などを考慮して、従来用いられてきたリンを含有する摩耗防止剤の添加量を減らす傾向にある。そうなると、長期間にわたりエンジンの摩耗防止性能を維持することが容易でなくなる可能性があるので、摩耗防止性能を維持するための方法が要求されている。

【0003】一つの対策として、Moを含有する摩擦調整剤や、アミンまたはエステル系の無灰型摩擦調整剤を添加することが多く行なわれている。ところが、これ

*～10質量%。

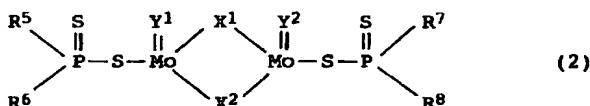
【請求項2】 有機モリブデン化合物(B成分)が、下記の一般式(1)で表されるモリブデンジチオカーバメート、一般式(2)で表されるモリブデンジチオfosfato、および一般式(3)で表されるモリブデン酸アミン塩からえらんだ少なくとも1種である請求項1のエンジン油組成物：

【化1】



※イオウ原子であり、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

【化2】



らの添加剤は摩擦低減効果は大きいことが知られているが、組み合わせる添加剤、添加量によっては、酸化劣化により、消耗速度が大きくなることがあり、エンジン油の性能を長期間維持することが期待できない可能性がある。

【0004】これとは別に、エンジン油に、かなり多量のコハク酸イミド等の無灰型分散剤を添加することが多くなってきている。この種の無灰型分散剤は、燃焼時に生成するディーゼルスoots(ディーゼルエンジンの場合)や、エンジン油が酸化劣化して生じるスラッジ等を細かく分散させて、それらがエンジン部品に付着することを防ぎ、ピストンの清浄性を向上させる効果がある。

【0005】しかし、この種の無灰型分散剤は、組み合わせる添加剤、添加量によっては、エンジン部品とくにメインメタルやコンロッドメタル等に対する腐食摩耗の抑制効果が、小さくなる可能性がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した従来技術の状況にかんがみ、新油時の高い摩擦低減効果を長期間にわたり維持することができるエンジン油組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、鉛油または合成油に、アルケニルコハク酸イミドホウ素化合物誘導体、有機モリブデン化合物、およびヒドロキシ安息香酸とアルキルフェノールとのアルカリ土類金属塩硫化混合物を特定の配合割合で添加したものは、新油はもちろん、長期間使用した後も優れた摩擦低減効果を発揮することを見出した。

40

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、鉛油または合成油に、アルケニルコハク酸イミドホウ素化合物誘導体、有機モリブデン化合物、およびヒドロキシ安息香酸とアルキルフェノールとのアルカリ土類金属塩硫化混合物を特定の配合割合で添加したものは、新油はもちろん、長期間使用した後も優れた摩擦低減効果を発揮することを見出した。

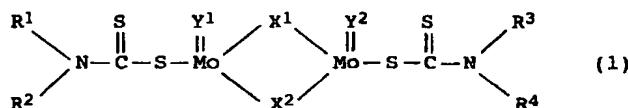
【0008】この知見に基づく本発明のエンジン油組成物は、鉱油または合成油からえらんだ基油に、下記の諸成分を添加含有させてなる：

(A) アルケニルこはく酸イミドホウ素化合物誘導体をホウ素量にして0.01～0.1質量%、(B) 有機モリブデン化合物をMo量にして0.02～0.5質量%、および(C) ヒドロキシ安息香酸とアルキルフェノールとのアルカリ土類金属塩硫化混合物を0.2～1.0質量%。

【0009】

【発明の実施の態様】本発明のエンジン油組成物における(A)成分であるアルケニルこはく酸イミドホウ素化合物誘導体は、その中のホウ素化合物誘導体に由来するホウ素量にして、0.01～0.1質量%が含有されるように添加する。添加量が少ないとエンジン内で生成する燃焼生成物や熱劣化物の高い分散性を得ることができないことがあり、多すぎてもエンジン各部における高い耐摩耗性向上効果を得ることができない可能性がある。好ましい添加量は、0.01～0.08質量%であり、より好ましくは0.01～0.04質量%である。

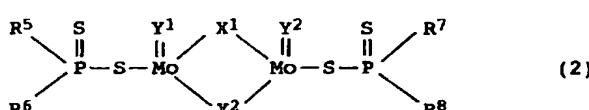
【0010】アルケニルこはく酸イミドホウ素化合物誘導体の具体例としては、次の工程によって製造される化合物が挙げられる：①ポリブテン等の分子量約300～3500のポリオレフィンを、無水マレイン酸と反応させてモノアルケニル無水こはく酸とし、一方、②エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベン*



*モリブデンジチオカーバメートは、下記の一般式(2)で表される。

【0017】

【化5】



【0018】(式中、R⁵～R⁸は炭素数6～15の炭化水素基であり、4個のRは、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。X¹、X²、Y¹およびY²は、上記したとおりである。)

モリブデン酸アミン塩は、下記の一般式(3)で表される。

【0019】

【化6】

*タミンのようなポリアミンと、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ素酸、ホウ素酸エステルおよびホウ素酸のアンモニウム塩からなるグループから選択されるホウ素化合物とを反応させて中間体を得、③この中間体と、前記のモノアルケニル無水こはく酸とを反応させてイミド化する。イミドとしては、モノイミド、ジイミド、トリイミドなど種々の形態が可能である。この製造法は、特公昭42-8013号公報、特公昭42-8014号公報に記載されている。

【0011】本発明の組成物における(B)成分である有機モリブデン化合物は、Mo量にして0.02～0.5質量% (200～5000 ppm) 含有させる。好ましくは0.03～0.3質量% (300～3000 ppm) であり、とくに好ましくは0.04～0.2質量% (400～2000 ppm) である。

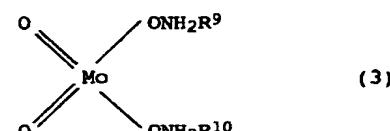
【0012】有機モリブデン化合物の添加量が少ないと、高い摩擦低減効果が得られない可能性がある。多すぎても添加量に見合った摩擦低減効果が得られないばかりか、エンジン内部においてスラッジなどが生成し、満足な清浄性を得られない可能性がある。

【0013】有機モリブデン化合物の具体例としては、モリブデンジチオカーバメート、モリブデンジチオfosfate、モリブデン酸アミン塩が挙げられる。

【0014】モリブデンジチオカーバメートは、下記の一般式(1)で表される。

【0015】

【化4】



【0020】(式中、R⁹～R¹⁰は炭素数6～15の炭化水素基であり、4個のRは、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

これらのモリブデン化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。好ましいのは、モリブデンジチオカーバメートとモリブデン酸アミン塩とを組み合わせて添加することである。その場合の組み合わせの比率は、モリブデンジチオカーバメートとモリブデン酸アミン塩と、をM_o量の比で20:80~80:20の割合、好ましくは40:60~70:30、とくに好ましくは40:60~60:40の割合とする。添加量は、M_o量の合計で0.02~0.5質量%が好適である。より好ましい添加量は、M_o量の合計で0.03~0.3質量%、とくに好ましくは、0.04~0.2質量%である。添加量が少ないと高い摩耗防止効果を得ることができず、一方で、多すぎると添加量に見合った摩耗防止効果が得られないばかりか、エンジン各部において満足な清浄性が得られない可能性がある。(B)成分として、上述のようにモリブデンジチオカーバメートとモリブデン酸アミン塩とを組み合わせたものを使用することにより、本発明のエンジン油をディーゼルエンジン油に使用した場合に、ディーゼルスootsがエンジン油に混入して、優れた動弁摩耗防止性能と酸化安定性とを發揮する。

【0021】(C)成分のヒドロキシアルキル安息香酸およびアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩硫化混合物は、たとえば次のようにして製造されたものである。すなわち、フェノール類および二価アルコールと、アルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物またはそれらの混合物(以下「アルカリ土類金属試薬」とを、フェノール類に対するアルカリ土類金属試薬のグラム当量比が0.99以下となるようにして反応させ、次いで二価アルコールを、水およびアルカリ土類金属試薬1モル当たり0.6モル以下になるまで留去し、蒸留塔塔底物に二酸化炭素を反応させ、得られた生成物にアルカリ土類金属試薬1モル当たり0.1~4モルの元素状イオウを反応させる工程である。この製造方法の詳細は、特開平1-29354号公報に示してある。上記の工程の別法として、硫化反応の際に二価アルコール類を添加して行なう方法もあり、詳細は、特開平6-211779号公報に記載されている。

【0022】上記したヒドロキシアルキル安息香酸とアルキルフェノールとのアルカリ土類金属塩硫化混合物を製造する際に使用するフェノール類の例としては、炭素数4~36、好ましくは炭素数8~32の炭化水素側鎖、たとえばアルキル基、アルケニル基、アラルキル基などを有する、モノまたはジ置換フェノール類を挙げることができる。詳しくは、ブチル、アミル、オクチル、ノニル、ドデシル、セチル、エチルヘキシル、トリアコンチル等の炭化水素基を有するフェノール類、また、流動パラフィン、ワックス、オレフィン重合体(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン)等の石油炭化水素から誘導される基を有するフェノール類である。

通常、約130℃、好ましくは約120℃において、液状であるものが望ましい。そのようなフェノール類の具体例としては、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、セチルフェノール、ポリブテンでアルキル化したアルキルフェノール、ジノニルフェノール、ジドデシルフェノール等が挙げられる。好ましいものは、ノニルフェノールおよびドデシルフェノールである。これらのフェノール類は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合せて用いてもよい。

【0023】アルカリ土類金属試薬としては、通常、アルカリ土類金属の酸化物または水酸化物を用いる。カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム等の酸化物および水酸化物がそれであり、好ましくはカルシウムの酸化物または水酸化物を使用する。とくに好ましいのは、カルシウムの酸化物である。このアルカリ土類金属試薬は、使用したフェノール類に対し約0.99当量以下の量で使用することが適當であり、好ましくは約0.01~0.98当量を使用する。二価アルコールとしては、比較的低沸点かつ低粘度で反応性に富むもの、たとえば炭素数が2~6のものが使用できる。とくに、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが好ましい。二価アルコールの使用量は、アルカリ土類金属試薬1モル当たり約0.15~3モル、とりわけ約0.3~1.7モルが適當である。二価アルコールは、フェノール類とアルカリ土類金属試薬との反応により、これらが油溶性物質に転化することを助ける作用がある。従って、使用量が少な過ぎると、反応原料とくにアルカリ土類金属試薬の製品への転化率が低下する。

【0024】フェノール類とアルカリ土類金属試薬を反応させる工程において、必要であれば、水を反応系へ添加してもよい。この水は、蒸留水はもちろん、缶水や工業用水、金属付加反応で生成する水など、任意のものが使用できる。添加する水の量は、アルカリ土類金属試薬1モル当たり約1.0以下モル、とくに約0.05~2モルが好ましい。水を添加すると、金属付加反応が円滑に進む。

【0025】イオウは、ごく少量から多大量までの広い範囲にわたって使用できる。通常の使用量は、使用するアルカリ土類金属試薬1モル当たり約0.1~4モル、好ましくは約0.2~3モルである。

【0026】ヒドロキシアルキル安息香酸およびアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩硫化混合物を製造する際には、反応物、反応中間体、さらには製品の取扱いを容易にするために、適當な粘度を有する希釈剤または溶剤(以下、「希釈剤」で代表させる)を、いずれの工程においても使用することができる。たとえば、硫化反応を終えた後の反応生成物中から過剰の未反応フェノール類を蒸留により回収する際に、高沸点でかつ適當な

粘度を有する希釈剤の存在下で蒸留を行なうことによって、蒸留塔塔底物を液状の望ましい状態で得ることができる。なお、通常は、未反応フェノール類の留出に伴って希釈剤の一部も留出する。従って、回収フェノール類を繰り返し反応に供する場合には、希釈剤としては反応に悪影響を与えないものを使用すべきである。反応を、希釈剤の存在下に行なうこともできる。

【0027】好ましい希釈剤としては、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系、あるいは混合系の基油等の、適当な粘度をもつ石油留分、たとえば沸点約220～550°Cで粘度が約0.5～4.0 mm²/s (100°C) の潤滑油留分を挙げることができる。その他の有機溶媒であっても、疎水性かつ親油性を示し、反応時や製品の用途面において無害であれば、希釈剤として用いることができる。

【0028】ヒドロキシアルキル安息香酸およびアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩硫化混合物の主な製造工程および運転条件は、下記のとおりである。

【0029】(イ) 金属付加工程

フェノール類、二価アルコール、前記のフェノール類に対するグラム当量比が約0.99以下、好ましくは約0.01～0.98のアルカリ土類金属試薬、および、必要であれば前記したアルカリ土類金属試薬、ならびに、さらに必要であれば、前記したアルカリ土類金属試薬1モル当たり約2モル以下の水からなる反応原料混合物を、反応温度約60～200°C、好ましくは約90～190°Cの範囲で反応させる。その際、反応は、常圧もしくは加圧下、たとえば約1kPa～1.1Pa(以下、特記しない限り、圧力の単位は絶対圧である)の圧力下で行なう。上記の金属付加反応工程において、生成する水および添加水は、次のカルボキシル化工程前に、全量の約95%以上、好ましくは約99.9%以上、とくに好ましくは全量を留去し、二価アルコールは、系内に残存する量がアルカリ土類金属試薬1モル当たり通常約0.6以下、好ましくは約0.3モル以下になるように留去する。水および二価アルコールが系内に大量に残存すると、次のカルボキシル化工程においてカルボキシル化率が低下し、ヒドロキシベンゾエート生成量が減少する。この反応は、通常約1～9時間でほぼ終了する。

【0030】(ロ) カルボキシル化工程

この工程は、前記の金属付加反応生成物をカルボキシル化し、ヒドロキシベンゾエート成分を得る工程である。

すなわち、前記の金属付加反応生成物を反応温度約150～240°C、好ましくは約160～230°C、反応圧力約5kPa～10MPa、好ましくは約10kPa～5MPaの常圧、減圧または加圧条件下に二酸化炭素と反応させる。この反応は、通常約1～10時間でほぼ終了する。

【0031】(ハ) 硫化工程

この硫化工程は、前記のカルボキシル化生成物の性質、とくに油溶性、粘度特性、貯蔵安定性等の物性を改善する工程である。すなわち、前記カルボキシル化生成物と、アルカリ土類金属試薬1モル当たり約0.1～4モル、好ましくは約0.2～3モルの元素状のイオウを、不活性ガスまたは炭酸ガス雰囲気下、常圧または加圧下、好ましくは約1kPa～2MPaの圧力下に、反応温度約140～230°C、好ましくは約150～200°Cの条件下で反応させる。この反応は、通常約1～20時間で終了する。

【0032】この硫化工程を実施するに当って、二価アルコールを使用してもよい。二価アルコールの使用量は、アルカリ土類金属試薬1モル当たり約0.01～1.0モル、とくに約0.1～5モルが好ましい。この硫化反応前または硫化反応中に二価アルコールを添加することにより、製品の色相が明るくなる。硫化工程で使用する二価アルコールとしては、金属付加工程で使用する二価アルコールと同様のものが使用できる。

【0033】このようにして製造されるヒドロキシアルキル安息香酸およびアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩硫化混合物は、反応生成物そのものについての詳細は不明であるが、フェネート骨格どうし、フェネート骨格とヒドロキシベンゾエート骨格、ヒドロキシベンゾエート骨格どうしをイオウで結合した化合物や、未硫化的フェネートおよびヒドロキシベンゾエートの混合物であると推定される。硫化反応生成物中の未反応フェノール類は、主として経済上の面から、これら的一部または大部分を回収することが好ましく、回収したフェノール類は、原料として再使用することもできる。二価アルコールの一部が残存していた場合は、未反応フェノール類等とともに回収される。なお、ここで未反応フェノール類等の蒸留を、高沸点の鉱油のような通常の希釈剤の存在下に行なうと、蒸留残留物を液状の好ましい形で得ることができる。

【0034】本発明のエンジン油組成物の(C)成分であるヒドロキシ安息香とアルキルフェノールとのアルカリ土類金属塩硫化混合物は、0.2～10質量%を含有させる。好ましい範囲は1～7質量%であり、とくに好ましい範囲は1～6質量%である。添加量が少ないと、長期間にわたって高い摩擦低減効果を得るという意图が達成できない可能性がある。多すぎても、添加量に見合う効果が得られないばかりか、エンジン油中に含まれる金属分が多くなって燃焼室内で満足な清浄性が得られない可能性があり、触媒に影響を及ぼす可能性もあるため、添加量は10質量%を上限とした。

【0035】本発明のエンジン油組成物は、上記成分を、鉱油系潤滑油もしくは合成系潤滑油、または両者の混合物からなる基油に配合して製造する。

【0036】これらの基油の粘度は、40°Cの動粘度で通常0.1～250mm²/sであればよく、好ましい範

圏は $10 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、とくに好ましい範囲は $20 \sim 120 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。また、粘度指数は、 $50 \sim 200$ であればよく、好ましくは $80 \sim 150$ である。

【0037】鉱油系潤滑油を使用する場合は、たとえば鉱油系潤滑油留分を、溶剤精製、水素化精製など、適宜の精製手段を組み合わせて精製したものを用いればよい。

【0038】合成系潤滑油の例としては、たとえば、炭素数 $3 \sim 12$ の α -オレフィンの重合体である α -オレフィンオリゴマー、ジオクチルセバケートをはじめとするセバケート、アゼレート、アジペートなどの炭素数 $4 \sim 12$ のジアルキルジエステル類、1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールと炭素数 $3 \sim 12$ の一塩基酸から得られるエステルをはじめとするポリオールエステル類、炭素数 $9 \sim 40$ のアルキル基を有するアルキルベンゼン類などが挙げられる。

【0039】上記の鉱油系潤滑油および合成系潤滑油は、それぞれ1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0040】本発明のエンジン油組成物においては、上記した添加物のほかに、必要に応じて、各種の既知の添加剤を1種単独で、または2種以上組み合わせて適宜配合することができる。それらの添加剤の例は、次のようなものである：アルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ土類金属サリシレート、アルカリ土類金属ホスホネートなどの金属系清浄剤；アルケニルこはく酸イミド、ベンジルアミン、アルキルポリアミンやベンジルアミンなどの分散剤；リン系、イオウ系、アミン系、エステル系などの各種摩耗防止剤；ポリメタクリレート系、エチレンプロピレン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体の水素化物あるいはポリイソブチレン等の各種粘度指数向上剤；2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどのアルキルフェノール類、4,4'-メチレンビス-(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)などのビスフェノール類、イソノニル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネートなどのフェノール系化合物、ナフチルアミン類やジアルキルジフェニルアミン類などの芳香族アミン化合物などの各種酸化防止剤；硫化オレフィン、硫化油脂、メチルトリクロロステアレート、ポリサルファイド、塩素化ナフタレン、ヨウ素化ベンジル、フルオロアルキルポリシロキサン、ナフテン酸鉛などの極圧剤、ステアリン酸をはじめとするカルボン酸、ジカルボン酸、金属石鹼、カルボン酸アミン塩、重質スルホン酸の金属塩、多価アルコールのカルボン酸部分エステル、リン酸エステルなどの各種錆止め剤；ベンゾトリアゾール、ベ

ンゾイミダゾールなどの各種腐食防止剤；シリコーン油のような各種消泡剤などである。

【0041】本発明のエンジン油組成物は、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン等の種々のエンジンに使用できるが、とくにガソリンエンジン、ディーゼルエンジンに使用したときにその性能を發揮する。

【0042】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの例によって、何ら限定されるものではない。

【0043】実施例では、基油に、必須成分および各添加成分A～C、また場合によってはそれ以外の各種添加剤を配合してエンジン油組成物を調製し、往復動すべり摩擦試験機により摩擦係数を評価した。各実施例および各比較例のエンジン油組成物の調製に用いた基油、必須成分および添加剤の種類、ならびに各評価試験の方法は次のとおりである。

【0044】1. 基油

20 40°C の粘度が $35 \text{ mm}^2/\text{s}$ で、粘度指数105の鉱油を使用した。

2. アルケニルこはく酸イミドホウ素化合物誘導体
ビスタイプのポリアルケニルこはく酸イミドホウ素誘導体であって、ブテニル基の分子量が約2000程度のものを使用した。このアルケニルこはく酸イミドホウ素化合物誘導体中のホウ素含有量は、0.7質量%である。

3. アルケニルこはく酸イミド

ビスタイプのポリアルケニルこはく酸イミドであって、ブテニル基の分子量が約2000程度のものを使用した。

4. モリブデンジチオホスフェート

炭素数が8のアルキル基を主成分とするモリブデンジチオホスフェートを使用した。

5. モリブデンジチオカーバメート

アルキル基としてオクチル基とトリデシル基が混合したモリブデンジチオカーバメートを使用した。

6. モリブデン酸アミン塩

特定構造のモリブデン酸二級アミン塩を使用した。

7. ヒドロキシ安息香酸およびアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩硫化混合物

塩基価 170 mgKOH/g のCa塩を使用した。塩基価は、JIS K 2501-6により測定した値である。

【0045】<評価試験>

(1) 往復動すべり摩擦試験(SRV試験)

往復動すべり摩擦試験を実施し、摩擦係数を測定した。

SRV試験は、振動数50Hz、振幅1.5mm、荷重350N、温度 100°C 、試験時間10分間とし、10分間経過時の摩擦係数により評価した。試験片のシリン

ダ、ディスクは、材質S U J - 2のものを使用した。劣化油は、下記の(2)酸化安定性試験に記載の方法で得た。

【0046】(2)酸化安定性試験(不溶解分試験)

劣化油は、J I S K 2 5 1 4に規定される潤滑油酸化安定度試験に準じて新油を劣化させることにより得た。

ただし、試験温度は165.5°C、試験時間は96時間とした。劣化度合いは、石油学会法としてJ P I - 5 S - 1 8 - 8 0に記載されている、不溶解分ペンタンA法の値を測定し、0.05%以下の場合を「良好」と評価して表に◎を記入し、0.1%以下の場合を「良」

として○を記入し、0.1%を超えた場合には「不良」として×を記入した。(3)スーツ混入油の往復動すべり摩擦試験(スーツ混入油のS R V試験)新油、および上記の方法で得られた劣化油にディーゼルスーツを2質量%添加した油について、往復動すべり摩擦試験を実施し、耐摩耗性を評価した。S R V試験は、振動数50Hz、振幅1.0mm、荷重250N、温度100°C、試*

12
* 駐時間60分間とし、摩耗痕の深さにより評価した。

試験片のシリンダ、ディスクは、材質S U J - 2のものを使用した。ディーゼルスーツは、台上エンジン試験に使用したエンジン油から遠心分離することによりスーツを得て、これを乳鉢で細かくしたものを使用し、ホモジナイザーで油中に分散させた。

【0047】[実施例1~7]前記の基油に、表1の上段に示す配合で、アルケニルこはく酸イミドホウ素化合物誘導体、モリブデンジチオカーバメート、モリブデンジチオホスフェート、モリブデン酸アミン塩、ヒドロキシ安息香酸およびアルキルフェノールのCa塩硫化混合物を添加し、さらにその他の添加剤として金属型清浄剤、酸化防止剤、摩耗防止剤および粘度指数向上剤を配合して、エンジン油組成物を調製した。得られたエンジン油組成物の摩擦係数の評価結果を、表1の下段に示した。

【0048】

表 1 (質量%)

実施例	1	2	3	4	5	6	7
配合							
基 油							
アルケニルこはく酸イミド							
ホウ素化合物誘導体	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	5.0	5.0
その中のホウ素量	0.035	0.035	0.035	0.035	0.07	0.035	0.035
モリブデンジチオフオス							
フェート(Mo量)	0.05	-	-	-	-	-	-
モリブデンジチオカーバメート(Mo量)	-	0.05	0.1	-	0.05	0.05	0.05
モリブデン酸アミン塩	-	-	0.05	0.05	-	-	0.05
ヒドロキシ安息香酸および							
アルキルフェノールのCa塩硫化混合物	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	5.0	2.0
その他の添加剤**	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
(1) 往復動すべり摩擦試験(S R V試験) 摩擦係数							
新油	0.059	0.047	0.039	0.065	0.046	0.045	0.041
劣化油	0.085	0.072	0.065	0.089	0.067	0.071	0.067
(2) 酸化安定性試験							
不溶解分試験	○	-	◎	-	-	-	◎
(3) スーツ混入油の往復動すべり摩擦試験(S R V試験) 摩耗痕							
新油(μm)	0.37	-	0.37	-	-	-	0.33
劣化油(μm)	0.45	-	0.38	-	-	-	0.37

* 「残部」とは、エンジン油に配合されている各成分の合計量が100質量%になるように、基油の量を選定する意味である。

** 「その他の添加剤」は、金属型清浄剤、酸化防止剤、摩耗防止剤、粘度指数向上剤の合計。

【0049】[比較例1~4]実施例1と同じ基油に、表2の上段に示す配合で、種々の添加成分および他の添加剤を配合して、エンジン油組成物を調製した。得※

※られたエンジン油組成物の摩擦係数の評価結果を、表2の下段に示した。

【0050】

表 2 (質量%)

比較例 配 合	13				14			
	1	2	3	4				
基 油					残部*	残部	残部	残部
アルケニルコハク酸イミド	5.0	-	-	-	5.0			
アルケニルコハク酸イミド								
ホウ素化合物誘導体	-	5.0	5.0	-				
その中のホウ素量	-	0.035	0.035	-				
モリブデンジチオフォスフェート(Mo量)	-	-	-	-				
モリブデンジチオカーバメート(Mo量)	0.05	-	0.05	0.05				
モリブデン酸アミン塩	-	-	-	-	0.05			
ヒドロキシ安息香酸およびアルキル								
フェノールのCa塩硫化混合物	2.0	2.0	-	-				
その他の添加剤**	12.0	12.0	12.0	12.0				
(1) 往復動すべり摩擦試験 (S R V試験) 摩擦係数								
新油	0.048	0.13	0.047	-				
劣化油	0.14	0.14	0.11	-				
(2) 酸化安定性試験								
不溶解分試験	-	-	○	×				
(3) スーツ混入油の往復動すべり摩擦試験 (S R V試験) 摩耗痕								
新油(μm)	-	-	0.38	0.37				
劣化油(μm)	-	-	0.55	0.78				

上記のデータが示すように、本発明の実施例1～7によるエンジン油組成物はいずれも、新油時、劣化時ともに摩擦低減効果に優れている。これに対して比較例は、新油時には優れた摩擦低減効果を示すが、劣化時には摩擦低減効果がほとんど認められない。さらに、実施例3および7にみるとおり、(B)成分を特定の物質の組み合わせで構成した場合には、ディーゼルスーツ混入時*

*でも酸化安定性と耐摩耗性を両立させることができる。

【0051】

【発明の効果】本発明によるエンジン油組成物は、長期間使用しても、優れた摩擦低減効果を維持することができる。このように、本発明のエンジン油組成物は、実用上きわめて有効である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6 識別記号

F I

C 1 O N 30:04

30:06

40:25

60:14

(72)発明者 功刀 俊夫

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スマ総合研究所研究開発センター内

(72)発明者 鈴木 健

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スマ総合研究所研究開発センター内